

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09036091 A**

(43) Date of publication of application: **07.02.97**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/3065**

**C23F 4/00**

**C30B 33/12**

(21) Application number: **07183652**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(22) Date of filing: **20.07.95**

(72) Inventor: **HIGUCHI KATSUTOSHI**

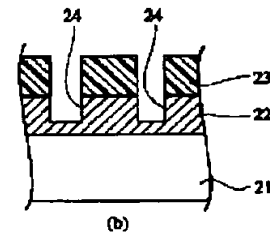
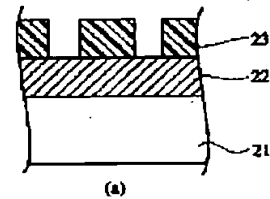
### (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To achieve an etching characteristic which is equivalent to the case when using a mixed gas of fluorocarbon gas and CO being developed from before in a dry etching method utilizing plasma and at the same time eliminate the risk for, for example, inflation and combustion and achieve an etching method for easily securing safety.

**SOLUTION:** Fluorocarbon gas where CO is contained in a composition expression is used as an etching gas in dry etching and an opening 24 with a specific pattern is formed at silicon oxide film 22 which is formed on a wafer 21 and where such mask as resist 23 is formed.

**COPYRIGHT:** (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-36091

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3065			H 0 1 L 21/302	F
C 2 3 F 4/00			C 2 3 F 4/00	E
C 3 0 B 33/12		7202-4G	C 3 0 B 33/12	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-183652

(22) 出願日 平成7年(1995)7月20日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 樋口 勝敏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝多摩川工場内

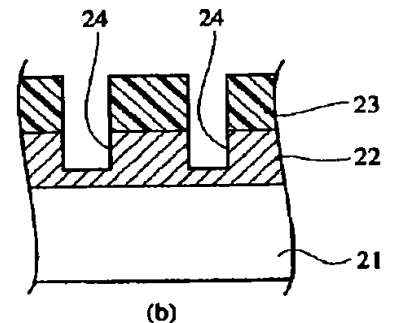
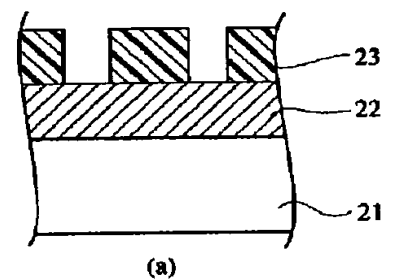
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 プラズマを利用したドライエッチング方法において、従来より開発が進められているフロロカーボンガスとCOの混合ガスを用いた場合と同程度のエッチング特性を有すると共に、引火や発火等の危険をなくし、安全性の確保が容易なエッチング方法を実現する。

【構成】 COを組成式に含むフロロカーボンガスをドライエッチングにおけるエッチングガスとして用い、例えば、ウエハ21上に形成され、レジスト23等のマスクが形成されたシリコン酸化膜22に、所定のパターンの開孔24を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応室内の電極に所定膜が形成された半導体基板を載置する工程と、前記反応室内にCOを組成式中に含むフロロカーボンガスを導入する工程と、前記電極に高周波電圧を印加し前記反応室内にプラズマを生成し前記所定膜をエッチングするドライエッチング工程を有する半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記反応ガスは、 $\text{CF}_3\text{FCOCF}_2$  (hexafluoropropen oxide) または  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$  (hexafluoroacetone) であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記所定膜は、シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜またはシリコン膜であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 エッチングマスクが形成された所定膜を、反応室内に導入された反応ガスの作用によりエッチングするドライエッチング工程を有する半導体装置の製造方法において、前記反応ガスに、ハロゲン化合物とCとCOが化学結合したフロロカーボンガスを用いることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記所定膜は前記反応室内に設けられた電極上に載置され、前記電極に電圧を印加することにより前記反応室内にプラズマが生成され、前記プラズマにより前記フロロカーボンガスを構成するCOが前記フロロカーボンガスから解離することを特徴とする請求項4記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体装置の製造方法、特に半導体装置を製造する際のプラズマを利用したドライエッチングにおける反応性ガスの種類に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より半導体装置の製造においては、各種の膜を所望の形状に加工するエッチング技術が用いられており、近年の半導体装置の微細化に供なって益々その技術の重要度も増している。エッチング技術には種々の方法があるが、この中でプラズマを利用したドライエッチング技術は、その代表的な方法の一つとして知られている。

【0003】 続いて、従来より用いられている一般的なドライエッチング技術について説明する。エッチング工程においては、まず初めにエッチング装置内にガス導入管から後述する反応ガスが導入される。尚、反応室内は減圧状態に保たれている。エッチング対象であるウエハが載置されたカソード電極に、高周波電源から数百kHz～数十Mhz程度の電圧が印加されると、反応室内に導入された反応ガスが解離し、反応室内にプラズマ雰囲気が生成される。よってこの解離した反応ガスの一部が、レ

ジスト等のマスクに覆われずに露出しているシリコン酸化膜と反応し、これを分解することによってエッチングが進行する。反応が終了し、組成が変化した反応ガスは、ガス排出管より排出される。排出されたガスは装置の外部に流出することなく、吸着処理や燃焼処理、水溶解等が行われ安全に処理される。

【0004】 ドライエッチングにおける反応ガスとしては、エッチング対象に対するエッチング速度が速く、且つ、レジスト等のエッチングマスクのエッチング速度に対するエッチング対象のエッチング速度の比（エッチングレート）が大きいものが望ましい。よって従来よりこれらの性質を満足する反応ガスとして、ClやF等のハロゲン化合物と炭素が化学結合したフロロカーボンガスが用いられており、この中でシリコン酸化膜のエッチングにおいては特に $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 等が代表的である。

【0005】 これらのフロロカーボンガスを反応ガスとして用いた場合には、プラズマ雰囲気中で反応ガスからカーボン系のラジカル種が解離し、エッチング対象のウエハ上に重合膜として堆積する結果、マスクのエッチング速度を低下させ、エッチングレートを大きくする働きがあると考えられている。またその他フロロカーボンガスから解離したF等の揮発性のガスがシリコン酸化膜と反応し、エッチングが進行するのである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで近年になって、上記のようなフロロカーボンガスにより解離して生成されるカーボン系ラジカル種がパーティクルを生じ、デバイス欠陥を生じさせる原因になるとの指摘がなされるようになった。この現象は特にCの元素比率が比較的大きいフロロカーボンガスを用いた場合に顕著である。この現象を回避するためには、Cの元素比率が比較的小さいフロロカーボンガスを用いるべきであるが、逆に上記の重合膜の堆積速度が遅くなるため、エッチングレートを増加させる効果が減少することや、エッチング対象に対するエッチング速度を低下させる等の課題が生じている。

【0007】 このような課題を解決するために、例えば特開平6-163475号公報や日経マイクロデバイス1995年2月号54頁から61頁には、上記のようなフロロカーボンガスにCOを添加する技術が開示されている。

【0008】 これらの技術は、反応室内に上記のようなフロロカーボンガスとCOとを導入するものであり、フロロカーボンガスとCOの混合ガス中に含まれるCにより、プラズマ中でカーボン系ラジカル種が生成し、エッチング対象であるウエハ上に重合膜が堆積される。またこれと共に、混合ガス中のOによりプラズマ中で酸素ラジカル種が生成され、重合膜を酸化させ気化させるため、重合膜の堆積速度を低下させ、またCOはO或いはCO<sub>2</sub>よりもCの元素比率が高いため、カーボン系ラジ

カル種の堆積の効果が強く現れ、パーティクルの生成が抑制され、シリコン酸化膜のエッチング速度が向上すると解されている。

【0009】しかしながら、上記の公報等に記載されている技術を実用化するには難点がある。これは、従来より用いられてきたフロロカーボンガスの他に、さらにCOを反応室内に導入する必要があるため、これに係る装置の付帯設備が増加する点、及びCOは可燃性ガスであり、また有毒ガスでもあるため、管理基準が厳しく、この取扱いについて多大な注意が必要である点等が挙げられるためである。特にCOは発火点が摂氏651度と比較的低温であるため、常に引火または発火する危険性を有している。このため反応室内への導入前の取扱いや、反応室内に導入させる際の流量の制限、エッチング時の条件の制約等が必要となり、エッチング工程における安全性を確保を図る上で、大きな障害となっている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記のように、従来よりフロロカーボンガスとのCOと混合ガスをエッチングガスとして用いる技術が開発されているが、この方法を実際のプロセスに用いるには安全性を確保する上で、COの可燃性の問題が大きな障害となっている。本発明においては、上記の課題を解決すべく、以下のような手段を用いる。すなわち、反応室内の電極に所定膜が形成された半導体基板を載置する工程と、前記反応室内にCOを組成式中含むフロロカーボンガスを導入する工程と、前記電極に高周波電圧を印加し前記反応室内にプラズマを生成し前記所定膜をエッチングするドライエッチング工程を有する半導体装置の製造方法を提供することにより、特に前記反応ガスは、 $\text{CF}_3\text{FCOCF}_2$  (hexatluoropropen oxide) または  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$  (hexatluoroacetone) とすることにより、本発明はより効果的となる。

【0011】

【作用】本発明によれば、COをその組成式中含むフロロカーボンガスを、ドライエッチングにおけるエッチングガスとして使用する。これにより従来より開発が進められているフロロカーボンガスとCOをエッチングガスとして用いた場合と比べ、そのエッチング速度やエッチングレートに遜色がなく、また良好なエッチング特性を維持しつつ、さらにCOをその組成式中含むフロロカーボンガスは、通常のドライエッチングの使用状態においては、引火や発火する危険は皆無であり、また毒性についてもCOほど高くないため、反応室内への導入前の取扱いや、反応室内に導入させる際の流量の制限、エッチング時の条件の制約等を考慮する必要がなく、通常と同様にフロロカーボンガスを単独でエッチングガスとして用いる場合と同程度の管理で十分なものとした。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。本

発明において用いるエッチング装置は、従来より用いられているエッチング装置と同様であり、図1の概略図に示すような装置が用いられる。図1において、反応室11内のカソード電極12側に、エッチング対象であるウエハ13が載置されている。反応室11には、反応ガスを導入するガス導入管14と反応が終了した排気ガスを排出するガス排出管15が設けられている。またカソード電極12にはプラズマを発生させるための高周波電源16が接続され、またカソード電極12と対抗する位置には、接地電圧17に接続されたアノード電極18が配置されている。この接続方法はカソードカップリングと称されるが、接続関係を上記と反対にしたアノードカップリングと称される方法がとられる場合もある。

【0013】次に本発明におけるエッチング工程の一例について説明する。尚、以下の説明においては、ウエハ上に形成されたシリコン酸化膜に、所定の幅の開孔を形成する際の、エッチング工程について述べる。

【0014】上記に示したエッチング装置内のカソード電極12には、図2(a)に示すように、シリコン酸化膜22が表面上に形成され、さらにシリコン酸化膜22表面上に所定のパターンを有するレジスト23が形成されたウエハ21が載置されている。

【0015】気圧が1~500mtorr程度に保たれた反応室11内に、後に細詳するCOを組成式中含むフロロカーボンガスが1~500sccm程度でガス導入管14から導入される。その後、カソード電極12に高周波電源16から数百kHz~数十Mhz程度の電圧が印加されると、反応ガスが解離し、プラズマ雰囲気生成される。よってこの解離した反応ガスの一部が、レジスト23のマスクに覆われていない部分のシリコン酸化膜22と反応し、シリコン酸化膜22を分解することによって異方性エッチングが進行し、最終的に図2(b)で示すような開孔24がシリコン酸化膜22に形成される。反応が終了し組成が変化した反応ガスは、ガス排出管15より排出される。

【0016】本発明の特徴は、従来より開発が進められてきたエッチングガスであるフロロカーボンガスとCOの混合ガスの代わりに、CO自体をその組成式中含むフロロカーボンガスを用いる点にある。尚、前述してきたように、従来よりフロロカーボンガス自体は存在していたが、その組成式中にCOを含むガスをエッチングガスとして用いることは行われていなかったことを付記しておく。

【0017】このCOを組成式中含むフロロカーボンガスの具体例としては、 $\text{CF}_3\text{FCOCF}_2$  (hexatluoropropen oxide) や  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$  (hexatluoroacetone) が代表的である。尚、前者のガスは沸点が摂氏-42度、後者のガスは沸点が摂氏-26度であり、常温、常圧下においてはガス化しておりエッチング装置への導入はガス状のまま容易に行うことができる。上記に挙げた2

種類のガスの他、 $\text{CF}_3\text{COF}$ 、 $\text{CF}_3\text{COCOF}$ 等、少なくともF或いはClとCと、さらにCOが化学結合を有するガスについて本発明に用いることができる。

【0018】これらCOをその組成式に含むフロロカーボンガスを、ドライエッチングにおけるエッチングガスとして使用しても、従来より開発が進められているフロロカーボンガスとCOをエッチングガスとして用いた場合と比べ、そのエッチング速度やエッチングレートに遜色がないことが、本発明者によって初めて見いだされた。

【0019】さらにCO自体をその組成式に含むフロロカーボンガスは、通常のドライエッチングの使用状態においては、引火や発火する危険はなく、また毒性についてもCOほど高くないので、フロロカーボンガスとCOの混合ガスを用いる場合に比べ、安全管理は容易であり、反応室内への導入前の取扱いや、反応室内に導入させる際の流量の制限、エッチング時の条件の制約等を考慮する必要はなく、通常と同様にフロロカーボンガスを単独でエッチングガスとして用いる場合と同程度の管理で十分である。

【0020】上記のようなCOをその組成式に含むフロロカーボンガスが、フロロカーボンガスとCOの混合ガスと同様に、そのエッチング速度やエッチングレートについて効果を有するのは、エッチング工程において、反応室内でのプラズマの生成によって、CO自体がそれを含むフロロカーボンガスから分解するため、あたかもCOをその組成式に含まない $\text{CF}_4$ や $\text{C}_2\text{F}_6$ 等のフロロカーボンガスとCOを混合ガスとして反応室内に導入したのと、同様の状態となっているためであると解される。

【0021】従って従来と同様に、フロロカーボンガスとCOとの混合ガス中に含まれるCにより、プラズマ中でカーボン系ラジカル種が生成し、エッチング対象であるウエハ上に重合膜が堆積される。一方、混合ガス中のOによりプラズマ中で酸素ラジカル種が生成され、重合膜を酸化させ気化させるため、重合膜の堆積速度を低下させる働きがあり、またCOはO或いは $\text{CO}_2$ よりもCの元素比率が高いため、カーボン系ラジカル種の堆積の効果が強く現れ、パーティクルの生成が抑制され、シリコン酸化膜のエッチング速度が向上するのである。

【0022】以上、本発明の実施例について説明した

が、本発明のドライエッチング方法は、シリコン酸化膜に開孔を形成する際のエッチングにとどまらず、シリコン窒化膜のエッチングやシリコン膜のエッチング等にも適用できる。また上記に示したエッチング工程により形成した開孔は、下地配線や拡散層等とのコンタクトホールやビアホールに用いることができる他、埋め込み配線層を形成する際にも層間膜のエッチング方法として用いることができるのは言うまでもない。さらにエッチングレートを向上させるためAr等の他の反応ガスと混合させて用いることもできる。さらにエッチング対象に供なって、反応室内の気圧やガスの流量等は適宜選択することも勿論可能である。

【0023】

【発明の効果】本発明においては、プラズマを利用したドライエッチング方法において、エッチングガスとしてCOを組成式に含むフロロカーボンガスを用いることにより、従来より開発が進められているフロロカーボンガスとCOの混合ガスを用いた場合と同程度のエッチング性能を有すると共に、引火や発火の危険がないガスを用いたため、安全確保に関する点は、従来と同様にフロロカーボンガスを単独で用いた場合と同程度で済むエッチング方法を実現した。

【図面の簡単な説明】

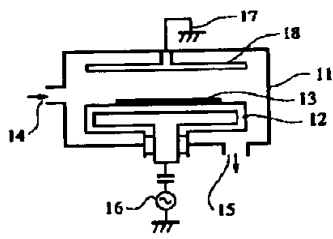
【図1】本発明の実施例に用いるエッチング装置の一例を示す概略図。

【図2】本発明の実施例による半導体製造工程の一例を示す断面図。

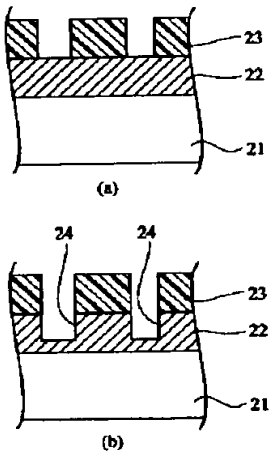
【符号の説明】

- |     |         |
|-----|---------|
| 1 1 | 反応室     |
| 1 2 | カソード電極  |
| 1 3 | ウエハ     |
| 1 4 | ガス導入管   |
| 1 5 | ガス排出管   |
| 1 6 | 高周波電源   |
| 1 7 | 接地電圧    |
| 1 8 | アノード電極  |
| 2 1 | ウエハ     |
| 2 2 | シリコン酸化膜 |
| 2 3 | レジスト    |
| 2 4 | 開孔      |

【図1】



【図2】



**(54) FORMATION OF AMORPHOUS SILICON CARBIDE FILM CONTAINING MICROCRYSTAL**

- (11) 4-56769 (A) (43) 24.2.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-164789 (22) 22.6.1990  
 (71) NIPPON STEEL CORP (72) TOUSHIROU FUTAKI(5)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C23C16/32, C01B31/36, C23C16/50

**PURPOSE:** To form an amorphous silicon carbide film contg. microcrystals at a low temp. with high reproducibility by making the pressure of gases at the time of discharge higher than the conventional pressure when a film is formed by microwave plasma CVD in a magnetic field.

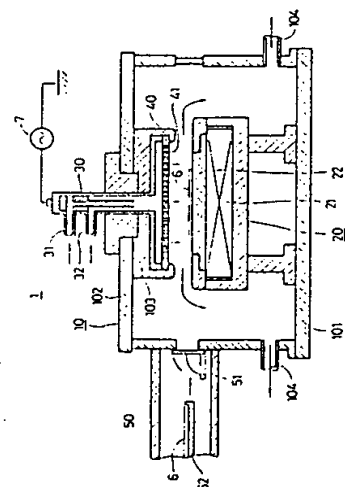
**CONSTITUTION:** When the title silicon carbide film is formed by microwave plasma CVD in a magnetic field, SiH<sub>4</sub> as an Si atom-contg. gas and CH<sub>4</sub> as a C atom-contg. gas are used as film forming gases diluted with H<sub>2</sub> as an exciting gas in  $\geq 50$  vol. ratio of H<sub>2</sub> to SiH<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>, and the pressure of the gases at the time of discharge is regulated to  $2.5 \times 10^{-3}$ – $5.0 \times 10^{-2}$  Torr. The pref. vol. ratio of CH<sub>4</sub> to SiH<sub>4</sub> is 1-4 and the SiH<sub>4</sub> is preferably mixed with 0.1-5 vol.% PH<sub>3</sub> or B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> as a doping gas.

**(54) METHOD FOR CLEANING PLASMA CVD DEVICE**

- (11) 4-56770 (A) (43) 24.2.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-166084 (22) 25.6.1990  
 (71) HITACHI ELECTRON ENG CO LTD (72) KATSUMI OYAMA  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C23C16/44, C23C16/50, C23F4/00, H01L21/302//H01L21/205

**PURPOSE:** To rapidly clean the plasma CVD device without generating A/F, at the time of cleaning the reaction furnace of the device with a glow discharge by specifying the frequency of a high-frequency power source and the mixing ratio of CF<sub>4</sub> to O<sub>2</sub>.

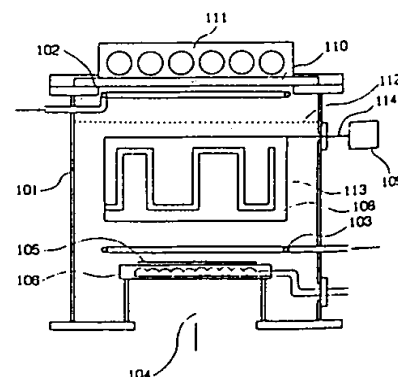
**CONSTITUTION:** The supply of a gaseous reactant is stopped after a specified number of wafers 6 are treated by plasma CVD, then CF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> are introduced from inlets 31 and 32 in the mixing ratio CF<sub>4</sub>:(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>)=(0.6 to 0.9) and mixed in the nozzle part 30, and the mixture is injected from a shower electrode 40. A high-frequency voltage at 13.56 MHz frequency is impressed from a high-frequency power source 7 in this gaseous mixture atmosphere to generate a glow discharge, hence the reaction product deposited on the inner wall of a reaction furnace 10 and on the electrode 40, etc., is etched and removed, and the device is cleaned. The feed power of the power source 7 is preferably controlled to about 400-600 W, and the pressure of the gaseous mixture in the furnace 10 to about 3.0-8.0 Torr.

**(54) THIN FILM FORMING DEVICE**

- (11) 4-56771 (A) (43) 24.2.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-162755 (22) 22.6.1990  
 (71) CANON INC (72) NOBUMASA SUZUKI(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C23C16/50, H01L21/205, H01L21/31

**PURPOSE:** To form a good-quality thin film at low temp. and to improve the uniformity in film thickness by using a microwave antenna having a slit and not disturbing light irradiation as a plasma producing means in a hybrid excitation CVD device.

**CONSTITUTION:** The raw gases such as N<sub>2</sub> and SiH<sub>4</sub> are introduced into a reaction chamber 101 from inlets 102 and 103 to keep the chamber 101 at a specified pressure. A substrate 105 of Si, etc., is then irradiated with the light from a light source 111, e.g. an Xe lamp, the microwave from a microwave source 109 is introduced into the cylindrical microwave antenna 108 provided with a slit 113 to produce plasma in the chamber 101, and a thin film of silicon nitride, etc., is formed. In this case, the substrate 105 is opposed to the light source 111, and the antenna 108 is preferably arranged in between.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-56770

⑤Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成4年(1992)2月24日
C 23 C 16/44		8722-4K	
		8722-4K	
C 23 F 4/00	E	7179-4K	
H 01 L 21/302	F	7353-4M	
// H 01 L 21/205		7739-4M	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭発明の名称 プラズマCVD装置のクリーニング方法

⑮特 願 平2-166084

⑯出 願 平2(1990)6月25日

⑰発 明 者 大 山 勝 美 東京都千代田区大手町2丁目6番2号 日立電子エンジニアリング株式会社内

⑱出 願 人 日立電子エンジニアリング株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

⑲代 理 人 弁理士 梶山 信是 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プラズマCVD装置のクリーニング方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) プラズマCVD装置の反応炉内に、 $CF_4$ と $O_2$ の混合ガスを導入し、該混合ガスの雰囲気下で、高周波電源により高周波電圧を加圧してグロー放電を発生させて行うクリーニングにおいて、該高周波電源の周波数を13.56MHzとし、上記 $CF_4$ と $O_2$ の混合割合を、 $CF_4 / (CF_4 + O_2) = (0.6 \sim 0.9)$ の範囲とすることを特徴とする、プラズマCVD装置のクリーニング方法。

(2) 上記において、上記高周波電源の供給パワーを400～600Wとし、上記反応炉内の混合ガスの圧力を3.0～8.0 Torrとする、請求項1記載のプラズマCVD装置のクリーニング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はプラズマCVD装置のクリーニング方法に関し、詳しくは、CVD装置の反応炉内の電極に $AlF_3$ を発生させることなく反応炉内をドライクリーニングする方法に関する。

## 〔従来の技術〕

半導体ICの製造においては、ウェハの表面に酸化シリコンなどの薄膜を形成する工程がある。薄膜の形成方法には化学的気相成長法(CVD)が用いられており、CVD法は大別すると、常圧法、減圧法およびプラズマ法の3種類がある。最近の超LSIにおいては高集積化に対応して高品質で高精度な薄膜が要求され、従来の常圧、または減圧CVD法では対応が困難となり、プラズマCVD法が注目されている。この方法は真空中において反応ガスをグロー放電させてプラズマ化して反応に必要なエネルギーを得るもので、ステップカバレッジ(まわり込み、またはパターン段差部の被覆性)が良好で、また膜質が強くて耐湿性が優れているなどの特長があり、さらに成膜速度(デポレート)が減圧法に比べて極めて速い点が



有利である。

〔解決しようとする課題〕

プラズマCVD装置でシリコン酸化膜またはシリコン窒化膜を連続して生成すると、反応炉の内壁面や電極などに反応生成物が付着し、これがある程度以上になると剥離してプラズマ放電を障害し、また剥離した生成物が異物となって被処理のシリコンウエハを汚染し、その品質が低下する。これに対して、適当な枚数のウエハの処理ごとに、プラズマエッチングにより反応炉の内壁や電極などをクリーニングしなければならない。

従来のクリーニング方法は、 $CF_4$ と $O_2$ の混合ガスを使用し、これに高周波電圧を加圧してグロー放電し、エッチングにより反応生成物の異物を除去するものであったが、電極のアルミニウム $Al$ と $CF_4$ の弗素が化合して弗化アルミニウム( $AlF_3$ )が生じ、これが1対の電極の中心部にスパッタされて付着する現象があった。 $AlF_3$ が電極に付着すると、次の薄膜の生成時に堆積速度の変化や膜厚のムラが発生し、また、か

えって異物が多発するなどCVD装置の性能が劣化する。さらに、付着した $AlF_3$ を除去する作業が別途に必要となるなど、半導体ICの品質と製造歩留まりが低下する欠点があった。

この発明は以上に鑑みてなされたもので、 $AlF_3$ が発生することなくプラズマCVD装置の反応炉をクリーニングすることができる方法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

この発明は、プラズマCVD装置の反応炉内に $CF_4$ と $O_2$ の混合ガスを導入し、この混合ガスの雰囲気下で、高周波電源により高周波電圧を加圧してグロー放電を発生させて行うクリーニングにおいて、高周波電源の周波数を13.56MHzとし、 $CF_4$ と $O_2$ の混合割合を、 $CF_4 / (CF_4 + O_2) = (0.6 \sim 0.9)$ の範囲とするプラズマCVD装置のクリーニング方法である。

上記において、高周波電源の供給パワーを400～600Wとし、反応炉内の混合ガスの圧力を3.0～8.0 Torrとする。

〔作用〕

この発明によるクリーニング方法においては、従来の方法と同様に $CF_4$ (4弗化炭素)と酸素 $O_2$ の混合ガスに高周波電圧を加圧し、グロー放電させるものであるが、従来の高周波電源の周波数は50KHzの比較的低い周波数であった。この発明の発明者の実験によると加圧する周波数が、 $AlF_3$ の付着に大きく関与しているのではないかと考えられた。すなわち、従来の50KHzの代わりに、遙かに高い周波数13.56MHz(電波法により一般的に工業生産機器に許可された特定周波数)を使用し、従来と同一の混合ガスによりクリーニングを行うと、電極に対する $AlF_3$ の付着が全然、または殆どないことが見出された。ただし、 $AlF_3$ の付着の周波数に対する依存特性は、周波数が特定周波数に限定されているために種々の周波数について実験されず、その理論的解釈は推測の域を出ないが、周波数によりイオンの流動特性が変わり、高い周波数では流動しにくくて $Al$ のスパッタが少ないのではない

かと考えられる。いずれにしても、 $AlF_3$ が付着しないことは実用上極めて有利である。なお、周波数13.56MHzの電源は容易に設備することができ、既にCVD装置に設けられているものである。

次に、周波数を13.56MHzとして、 $CF_4$ と $O_2$ の混合割合を種々変化してクリーニングの速度(クリーニングレート)を計測したところ、 $CF_4 / (CF_4 + O_2)$ が(0.6～0.9)で最大値となり、これ以外の割合では速度が急激に低下することが判明した。この場合 $AlF_3$ は勿論発生しない。以上の実験を根拠とし、この発明においては、高周波電源の周波数として13.56MHzを採用し、混合ガスの混合割合、 $CF_4 / (CF_4 + O_2)$ を(0.6～0.9)の範囲に設定して $AlF_3$ が発生せず、速度の速いクリーニングを行うものである。

次に、続く実験によりクリーニングレートは反応炉内の混合ガスの圧力と、高周波電源より供給されるパワーに大きく依存することが知られた。

ただし、これらはプラズマCVD装置の形状寸法に依存する害である。そこで、従来実用されているプラズマCVD装置に対して、混合ガスの圧力と高周波電源の供給パワーを、前記の圧力(3.0~8.0) Torrと、パワーの範囲(400~600) Wに特定し、従来の方法に比べて極めて高速のクリーニングがなされるものである。

#### [実施例]

以下、この発明の具体例について図面を参照して詳細に説明する。

第1図はこの発明のクリーニング方法が適用されるプラズマCVD装置1の構造を示す。図において、筐体(反応炉)10は気密とされ、そのベース101にヒーター21と均熱板22とよりなるサセプタ20を固設し、これを接地電極とする。筐体の蓋板102に金属製のノズル部30を固定し、その下部にアルミニウム製の円盤状のシャワー電極40を絶縁リング103により支持する。シャワー電極に対して高周波電圧を加圧する高周波電源7が設けられる。反応処理においては、筐体10の側面に設

けられた搬入/搬出路50のゲート51を開き、キャリアリッジ52によりウェハ6を搬入して均熱板22に載置する。ゲートを閉じて筐体内部を真空とした後、ヒーターにより均熱板が加熱され、これに載置されたウェハが所定の温度となると、インレット31、32より所定の反応ガスおよびキャリアーガスが吸入されてノズル部30の内部で混合され、シャワー電極の噴射孔41より噴射される。ここで、シャワー電極に高周波電圧が加圧されるとグロー放電により反応ガスがプラズマ化し、反応による生成物がウェハの表面に蒸着して薄膜が形成される。反応後のガスは矢印の経路を通して排気口104より外部に排出される。以上の反応処理により、筐体(反応炉)の内壁やシャワー電極、均熱板などに反応生成物が付着するので、所定の枚数のウェハの処理が終了すると反応ガスの供給を停止し、インレット31と32より $CF_4$ と $O_2$ が導入され、ノズル部30で混合されてシャワー電極より噴射され、付着した反応生成物がエッチングにより除去される。

第2図(a),(b),(c)は、この発明のクリーニング方法を上記のプラズマCVD装置に適用する場合の根拠となる実験データを示すもので、図(a)は混合ガスの混合割合 $CF_4/(CF_4 + O_2)$ に対するクリーニングレート(オンゲストローム/min)の曲線である。図により混合割合が0.6~0.9の範囲で最大となり、それ以外で急激に低下することが判明する。図(b)は、高周波電源のパワー(W)に対する曲線で、2乗以上に増加しており、パワーが大きいほど速くクリーニングされることが判る。図(c)は、反応炉内の混合ガスの圧力に対するもので、(3.0~8.0) Torrで高速のクリーニングレートがえられることが判る。

この発明においては、高周波電源の周波数を13.56MHzに設定し、上記の実験データにより、供給パワーを400~600W、混合ガスの混合割合 $CF_4/(CF_4 + O_2)$ を0.6~0.9とし、圧力を3.0~8.0 Torrに維持する。この混合割合と、圧力の維持はインレット31、3

2に対する供給バルブのガス流量をマスフローコントローラ(図示省略)により自動制御することにより行われ、各電極シャワー電極と均熱板)に $AlF_3$ が付着することなく、反応炉の内壁や各電極などに付着した反応生成物が高速度でクリーニングされるのである。

#### [発明の効果]

以上の説明により明らかなように、この発明によるクリーニング方法においては、 $CF_4$ と $O_2$ の混合ガスによるクリーニングの場合、発生する $AlF_3$ の量もしくは程度が、高周波電源の周波数に依存することに注目し、実験により13.56MHzの周波数により $AlF_3$ が全然、またはほとんど電極に付着しないことが確認され、また、混合ガスの混合割合の最適値が実験によりえられ、さらにクリーニングレートが依存する電源の供給パワー、混合ガスの混合割合、反応炉内のガス圧力を、実用されているプラズマCVD装置に対して最適値に特定したもので、別種のガスを用いることなく従来の混合ガスにより、無用有害な $Al$

第 2 図

F3 が電極に付着することなく高速のクリーニングがなされ、プラズマCVD装置のスループットや、形成された薄膜の品質の向上に寄与するところには大きいものがある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明によるプラズマCVD装置のクリーニング方法を適用するプラズマCVD装置の構造図、第2図(a),(b) および(c) は、この発明によるプラズマCVD装置のクリーニング方法の根拠となった実験データの曲線図である。

1…プラズマCVD装置、10…筐体（反応炉）、

101…ベース、102…蓋板、

103…絶縁リング、104…排気口、

20…サセプタ、21…ヒーター、

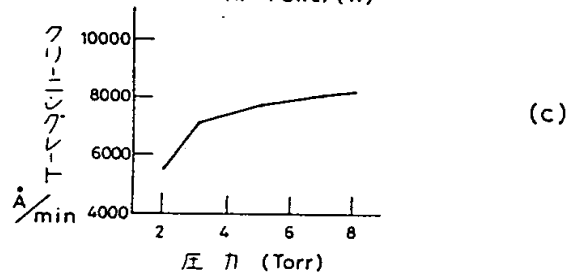
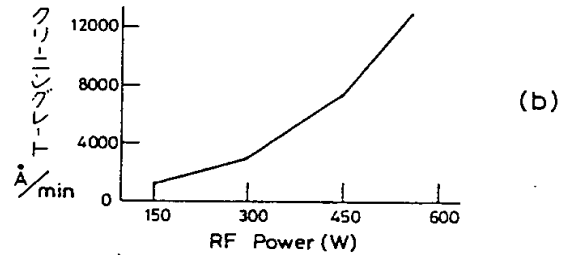
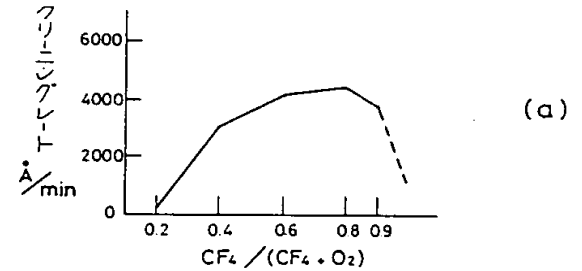
22…均熱板、30…ノズル部、

31,32…インレット、40…シャワー電極、

41…噴射孔、50…搬入／搬出路、

51…ゲート、52…キャリッジ、

6…ウエハ、7…高周波電源。



第 1 図

